

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110039

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

---

(51)Int.Cl. C08J 3/16  
G03G 9/08  
G03G 9/087  
// C08L 57:00

---

(21)Application number : 08-267115 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 08.10.1996 (72)Inventor : HAYASHI KENJI  
HIROSE HISAHIRO  
NISHIMORI YOSHIKI  
KIKUCHI TOMOE  
KAMIYAMA MIKIO

---

## (54) NONSPHERICAL GRANULE, ITS PRODUCTION AND ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER MADE BY USING IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain nonspherical granules having a narrow particle size distribution with sufficiently controlled particle diameters and exhibiting good static build-up characteristics by a specified processing in the step of associating fine polymer particles to give a nonspherical granule having a diameter suitable for a toner.

**SOLUTION:** In preparing a nonspherical granule by associating fine polymer particles, the following means are used: an aqueous solution of an alkali metal salt is added in a critical aggregation concentration or higher to a dispersion of fine polymer particles; an organic solvent infinitely soluble in water is added to the polymer particle dispersion containing an alkali metal salt; and this mixture is heated to a temperature at least equal to the glass transition temperature of the polymer particles. The organic solvent infinitely soluble in water is selected from those which do not dissolve the polymer particles. It is desirable that the fine polymer particles contain monomer units having an ionic dissociating group (e.g. a carboxyl group, a sulfo group, a phosphate group or an amino group). The fine polymer particles can compound solid ingredients comprising, e.g. a dye, a pigment, a fixability improver and an antistatic agent.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3451522

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-110039

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 3/16  
G 0 3 G 9/08  
9/087  
// C 0 8 L 57:00

識別記号  
C E R

F I  
C 0 8 J 3/16  
G 0 3 G 9/08  
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-287115

(22)出願日 平成8年(1996)10月8日

(71)出願人 000001270  
コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
(72)発明者 林 健司  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72)発明者 廣瀬 尚弘  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72)発明者 西森 芳樹  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非球形粒子とその製造方法及びそれを用いた静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 粒径が充分制御され、粒度分布が狭い低い帶電性を示す非球形粒子を提供する。

【解決手段】 乳化重合して得られた重合体微粒子を複数個会合して非球形粒子を作製し、前記会合に際して、重合体微粒子分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリ及び水に無限溶解する有機溶媒で処理されたことを特徴とする非球形粒子と、その製造方法及びそれを用いた静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体微粒子を複数個会合して作製した非球形粒子に於いて、前記会合に際して、重合体微粒子分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリ及び水に無限溶解する有機溶媒で処理されたことを特徴とする非球形粒子。

【請求項2】 前記アルカリがアルカリ金属塩の群の中から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載の非球形粒子。

【請求項3】 前記水に対して無限溶解する有機溶媒が重合体微粒子を溶解しないものであることを特徴とする請求項1記載の非球形粒子。

【請求項4】 前記重合体微粒子がイオン性解離基を有する単量体単位を含むものであることを特徴とする請求項1記載の非球形粒子。

【請求項5】 前記重合体微粒子がイオン性解離基を有する単量体単位を含み、かつ、イオン性解離基の少なくとも一部が解離状態であることを特徴とする請求項1記載の非球形粒子。

【請求項6】 前記重合体微粒子が顔料、染料、定着改良剤、帶電制御剤の中から選択される少なくとも一種の固体成分が複合された固体成分複合重合体微粒子であることを特徴とする請求項1記載の非球形粒子。

【請求項7】 重合体微粒子の分散液を、当該分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリ及び水に無限溶解する有機溶媒を使用し会合させることを特徴とする非球形粒子の製造方法。

【請求項8】 請求項1～5何れか1項記載の非球形粒子を用い作製したことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 重合体微粒子を複数個会合して作製する非球形粒子の製造方法に於いて、

- a) 重合体微粒子分散液に、臨界凝集濃度以上のアルカリ金属塩水溶液を添加する工程、
- b) アルカリ金属塩含有重合体微粒子分散液に、水に無限溶解する有機溶媒を添加する工程、
- c) 上記混合液を重合体粒子のガラス転移温度以上に加熱する工程、を具備することを特徴とする非球形粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像する為のトナーに用いられる非球形粒子及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、一般的に用いられているトナーは、各種重合法で得られるポリマーをカーボンブラック等の着色剤、帶電制御剤及び／又は磁性体と適宜乾式混合を行い、その後押出機等により溶融混練し、次いで粉

碎、分級することにより製造されている。

【0003】別の方針として懸濁重合等により直接トナーを製造する方法が提案されている。又、乳化重合により生成した粒子を用いる方法も提案（特開昭60-2220358号公報、特開平4-284461号公報）されている。

【0004】しかしながら、上記のような溶融混練粉碎法によって得られたトナーは、トナー粒径の制御に限界があり、小粒径のトナーを収率良く製造することが困難である。又、トナーを形成する成分の分散が不均一で、帶電分布がブロードになり易い。この結果、現像剤として用いた場合、解像度が低く、カブリ、飛散等が発生し易いという欠点を有している。

【0005】又、懸濁重合で直接製造する方法も、小粒径化が困難であるばかりか、その粒度分布は非常に広いものとなる欠点を有している。又、この方法で製造されるトナーは基本的に真球状になる。この真球状のトナーは電子写真プロセス内で、クリーニングが困難であるという欠点を有している。

【0006】一方、特開昭60-220358号公報及び特開平4-284461号公報に開示された方法は、上記のごとく真球状ではなく表面に凹凸のある非球形粒子を得ることが可能な方法であるが、粒径、粒度分布を制御することが困難で、反応終了後所望の粒径、粒度分布にする為、分級する必要がある。更に、特開平4-284461号公報に開示された方法は、顔料と重合体粒子のゼータ電位を調整することが困難である。又、生成した粒子が強固な構造を持てず、機械的強度を持ち得ないという欠点を有している。

【0007】上述した欠点を改善するために、本発明者らは特開平6-329947号公報に開示された方法を見いだした。この方法は、非球形粒子の粒径、粒度分布、帶電性制御等をイオン解離性基の解離度と含有量で制御しているため、高い帶電性を示す非球形粒子の粒径制御は容易であるが、低い帶電性を示す非球形粒子の粒径制御性が低下するという欠点を有している。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した欠点を改善した非球形粒子を提供することである。即ち、粒径が充分制御され、粒度分布の狭い良好な帶電性を示す非球形粒子を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々の検討を重ねた結果、重合体微粒子を会合させトナー相当径の非球形粒子を得る段階で一定の処理を行うことにより上述の目的が達成されることを見いだした。

【0010】即ち、本発明の目的は下記構成の何れかを探すことにより達成される。

【0011】(1) 重合体微粒子を複数個会合して作製した非球形粒子に於いて、前記会合に際して、重合体

微粒子分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリ及び水に無限溶解する有機溶媒で処理されたことを特徴とする非球形粒子。

【0012】(2) 前記アルカリがアルカリ金属塩の群の中から選ばれたものであることを特徴とする(1)記載の非球形粒子。

【0013】(3) 前記水に対して無限溶解する有機溶媒が重合体微粒子を溶解しないものであることを特徴とする(1)記載の非球形粒子。

【0014】(4) 前記重合体微粒子がイオン性解離基を有する単量体単位を含むものであることを特徴とする(1)記載の非球形粒子。

【0015】(5) 前記重合体微粒子がイオン性解離基を有する単量体単位を含み、かつ、イオン性解離基の少なくとも一部が解離状態であることを特徴とする(1)記載の非球形粒子。

【0016】(6) 前記重合体微粒子が顔料、染料、定着改良剤、帶電制御剤の中から選択される少なくとも一種の固体成分が複合された固体成分複合重合体微粒子であることを特徴とする(1)記載の非球形粒子。

【0017】(7) 重合体微粒子の分散液を、当該分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリ及び水に無限溶解する有機溶媒を使用し会合させることを特徴とする非球形粒子の製造方法。

【0018】(8) (1)～(5)何れか1項記載の非球形粒子を用い作製したことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0019】(9) 重合体微粒子を複数個会合して作製する非球形粒子の製造方法に於いて、

a) 重合体微粒子分散液に、臨界凝集濃度以上のアルカリ金属塩水溶液を添加する工程、  
b) アルカリ金属塩含有重合体微粒子分散液に、水に無限溶解する有機溶媒を添加する工程、  
c) 上記混合液を重合体粒子のガラス転移温度以上に加熱する工程、を具備することを特徴とする非球形粒子の製造方法。

【0020】以下、本発明について詳しく説明する。

【0021】〔アルカリ〕本発明で用いられるアルカリは、アルカリ金属の水酸化物の中から選択されるものが好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。これらは目的に応じて適宜選択される。

【0022】本発明の臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、アルカリを添加し、凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス(本発明における重合体微粒子)自身及び分散剤により大きく変化する。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望のアルカリを濃度を変えて添加し、その分散液の $\zeta$ 電位を測定し、 $\zeta$ 電位が変化し始める点のアルカリ濃度を臨界凝集濃度とすること

も可能である。

【0023】本発明は、アルカリを用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、アルカリを直接加えるか、水溶液として加えるかはその目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体微粒子分散液の容量とアルカリ水溶液の総容量に対し、添加したアルカリが重合体微粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0024】本発明に於けるアルカリの濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0025】上限に関しては特に限定されるものではないが、20倍以下で良い。大過剰にアルカリが存在すると、重合体の加水分解が起こる等の問題を引き起こす可能性がある。

【0026】〔重合体微粒子〕重合体微粒子は、一般に、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈澱重合法、界面重合法、合成樹脂の粉碎微粉等を用いることが可能であるが、好ましくは乳化重合法により製造される重合体微粒子が用いられる。

【0027】本発明に係る固体成分を重合体微粒子と複合化させる為には、本発明に係る固体成分を所望の単量体中に分散するか、又は固体成分が溶解可能であれば、単量体中に溶解させた後に分散液中に分散し、重合することで合成可能である。

【0028】特に好ましくは、本発明の固体成分複合重合体微粒子は、臨界ミセル形成濃度(CMC)以上の濃度の界面活性剤の存在下で本発明に係る固体成分を分散し、この固体成分分散液が含有する界面活性剤がCMC以下になるように希釈を行い、ラジカル重合性単量体及びラジカル重合開始剤を添加し、所定の温度で重合を行うことにより得られる。

【0029】これらの重合体微粒子の粒径は目的とする非球形粒子の粒径以下であれば任意に用いることが可能であるが、一般的に用いられる重合体微粒子の粒径としては0.01～10 $\mu$ mの範囲のものが好ましい。

【0030】〔単量体〕本発明の重合体微粒子を得る為には、疎水性単量体が用いられる。更に必要に応じてイオン性解離基を有する単量体を含有させることが好ましい。このイオン性解離基を有する単量体は全体の単量体に対し0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲で含有させることが出来る。

【0031】本発明の疎水性単量体の例としては、スチレン誘導体、例えばスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-クロルスチレン、o-クロルスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-ブロキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジクロルスチレン、p-クロルメチルスチレン、o-クロルメチルスチ

レン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。又、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等の(メタ)アクリル酸エステル類も挙げられる。更にアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル系单量体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系单量体、酢酸ビニルや酪酸ビニル等のビニルエステル系单量体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系单量体、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ジメチルブタジエン等の共役ジエン類等も挙げられる。これらは必要に応じて単独又は二種以上で用いられる。又、以下のイオン解離性基を有する单量体と組み合わせて用いられる。

【0032】解離性基を有する单量体単位とは、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基(第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン等を含む)、第四級アンモニウム塩等の基が单量体構造中に含まれる单量体を示す。具体例としては、例えばカルボキシル基を含む单量体としてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコシ酸、ケイ皮酸、スマール酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコシ酸モノアルキルエステル等が挙げられる。スルホン酸基を有する单量体としてスチレンスルホン酸、アリスルホコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート及びこれらの塩等が挙げられる。リン酸基を有する单量体としてアシッドホスホオキシカルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0033】更に、アミノ基を有するアクリル(メタクリル)酸エステル又はアクリル(メタクリル)酸アミド、或いは任意の窒素原子上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル(メタクリル)酸アミド、又はNを環員として有する複素環で置換されたビニル化合物及びN、N-ジアリルアルキルアミン或いはその第四級アンモニウム塩が挙げられる。

【0034】これらアクリル(メタクリル)酸エステルの具体例として、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート(例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等)及びこれらの酸塩又は第四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0035】アクリル(メタクリル)酸アミド或いは任意の窒素原子上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル(メタクリル)酸アミドの

具体例としては、例えば(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、ビペラジル(メタ)アクリルアミド、N-オクタデシルメタアクリルアミド等を挙げることができる。

【0036】Nを環員として有する複素環で置換されたビニル化合物及びN、N-ジアリルアルキルアミン或いはその第四級アンモニウム塩の具体例として、例えばビニルビリジン、ビニルビロリドン、ビニルイミダゾール及びこれらの第四級アンモニウム塩、更にN、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0037】更に、ビニルベンジルクロライド、ビニルフェネチルクロライド等の活性ハロゲンを有する单量体も用いることが可能である。例えば、このまま共重合成分として、共重合を行った後に適当なアミンを用い、3級アミン又は第四級アンモニウム塩にする事も可能である。又、ジアルキルアミン或いは第四級アンモニウム塩として共重合する事もできる。例えば、ビニルベンジルクロライドにジアルキルアミンをモノマーに反応或いは高分子反応で導入することができる。

【0038】これら上記各種单量体は、目的に応じ、例えば所望のガラス転移温度、溶融温度等にしたがって選択される。

【0039】〔ラジカル重合開始剤〕本発明の重合体微粒子を合成する際には、その重合方法に従ってラジカル重合開始剤の選択がなされる。即ち、懸濁重合法の場合、油溶性ラジカル重合開始剤が用いられ、乳化重合法の場合、水溶性ラジカル重合開始剤が用いられる。更に、分散重合の場合、用いられる分散媒によって適宜選択されるが、非水溶媒を用いる場合及び水混和性有機溶媒と水の混合溶媒を用いる際は、水溶性ラジカル重合開始剤を用いることが可能である。

【0040】水溶性ラジカル重合開始剤の例として過硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等、水溶性アゾ化合物、例えばアゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩等、水溶性過酸化物、例えば過酸化水素等が挙げられる。

【0041】油溶性ラジカル重合開始剤の例としては、油溶性過酸化物、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。油溶性アゾ系重合開始剤としてアゾビスソブチロニトリル、アゾビスバレニトリル等が挙げられる。これらは目的とする重合体微粒子の分子量等にしたがって添加量を決定する事が可能である。更には、必要に応じて、分子量調節剤、例えばチオール化合物に代表される連鎖移動剤、例えばドデカンチオール、オクチルチオール等を挙げることが可能である。

【0042】本発明に係る重合体微粒子は、そのTgが-10~120°Cの範囲にあれば良く、更に好ましくは

0~90°Cである。又、軟化点は80~220°Cの範囲である。上記重合体微粒子の単量体組成はこの範囲を満足するものであり、かつ、解離性基を有する重合体単位を重合体に対し0.1~20重量%含有されておれば良く、その他の共重合モノマーの種類及び組成は問わない。

【0043】本発明に係る重合体微粒子の分子量は特に限定されないが、トナーとして用いる場合は重量平均分子量で2000~1000000、好ましくは8000~500000である。又、分子量分布は重量平均分子量と数平均分子量の比( $M_w/M_n$ と略記する)で1.5~100、好ましくは1.8~50である。

【0044】〔固体成分〕本発明に係る重合体微粒子は、前述の如く固体成分と複合することができる。固体成分は必要に応じて種々の物質と複合化することが可能である。固体成分として一般的なものは着色剤としての顔料、染料等である。特に、電子写真用トナーとして用いる場合、前記顔料、染料、定着性改良剤、帯電制御剤等が挙げができる。これらは単独又は併用して複合することができる。

【0045】顔料としては、無機顔料、有機顔料が挙げられる。無機顔料としてはカーボンブラック、グラフト化カーボン、ファーネスブラック、サーマトミックカーボン等のカーボン系顔料、マグネタイト、フェライト、ベンガラ、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、酸化クロム、コバルトブルー、ウルトラマリーン、セルリアンブルー、ミネラルバイオレット、四酸化三鉛等の金属酸化物系顔料、亜鉛粉、鉄粉、銅粉等の金属粉系顔料、硫化亜鉛、カドミウムレッド、硫化水銀、セレンレッド、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料、モリブデンレッド、バリウムイエロー、スチロンチウムイエロー、クロムイエロー等のクロム酸塩系顔料、ミロリブルー等のフェロシアン化塩系顔料などが一例として挙げられる。

【0046】特に、無機顔料としてはカーボンブラック、ファーネスブラック等が好ましい。

【0047】有機顔料としては、カラーインデックス等に記載されているような化合物が挙げられる。例えば、シアン又はグリーン顔料として、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0048】マゼンタ又はレッド顔料としてC. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメント

レッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0049】イエロー又はオレンジ顔料としてはC. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180等が挙げられる。

【0050】一般的には、シアン有機顔料としてはC. I. ピグメントブルー15:3として知られる銅-フタロシアニンが、マゼンタ有機顔料としてはC. I. ピグメントレッド122として知られるジメチルキナクリドンが、イエロー有機顔料としてはC. I. ピグメントイエロー17として知られるジスアゾイエローが用いられる。

【0051】更に、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン、酸化処理されたポリプロピレン、酸変性処理されたポリエチレン、酸変性処理されたポリプロピレン、ポリオレフィン系ワックス(例えば、東邦化学工業社製のハイテック)等の定着性改良剤を用いることができる。

【0052】又、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、アルキルアミドなどのプラスの帯電制御剤や、アゾ系金属錯体、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミン等のマイナスの帯電制御剤を用いることができる。

【0053】これらは各々重合体に対し0.1~25重量%含有することができる。

【0054】〔非球形化反応〕本発明の非球形粒子は、本発明の重合体微粒子を複数個会合させて製造される。この際、着色剤は、重合体微粒子を複数個会合させる際、同時に分散液として添加し、会合時に複合化させても良い。好ましくは、本発明に係る重合体微粒子の合成時に同時に添加し、着色剤複合重合体微粒子を生成し、これを用いることが好ましい。これによって着色剤の分散性が著しく向上する。

【0055】本発明の非球形粒子は、本発明に係る重合体微粒子分散液に攪拌下、アルカリを臨界凝集濃度以上に添加し、更に水に無限溶解する有機溶媒を添加し、通常は重合体微粒子のT<sub>g</sub>同等かそれ以上の温度に加熱することで達成できる。

【0056】本発明における処理の具体的条件は、その非球形粒子の平均粒径、粒度分布はアルカリ濃度、水に無限溶解する有機溶媒の添加濃度、更に重合体粒子のイオン性解離基を有する単量体単位の解離度により決定される。例えば、水に無限溶解する有機溶媒の添加温度及

び重合体粒子のイオン性解離基を有する単量体単位の解離度が一定の場合、アルカリ濃度が大きくなれば一般的に粒径は大きくなり、アルカリ濃度が小さくなれば粒径も小さくなる。同様に、アルカリ濃度、重合体粒子のイオン性解離基を有する単量体単位の解離度が一定の場合、水に無限溶解する有機溶媒の添加濃度が大きくなれば粒径は大きくなり、小さいと粒径は小さくなる。更に、重合体粒子のイオン性解離基を有する単量体単位の解離度を変化させると、解離度が大きくなると粒径は小さく、解離度が小さい場合は生成粒子の粒径も小さくなる。

【0057】即ち、本発明において、前記三つの因子を適宜変化させることで所望の粒径を得ることが出来る。又、この三つの因子の働きにより、非常に狭い粒度分布の粒子を得ることが出来る。

【0058】〔水に無限溶解する有機溶媒〕本発明の水に無限溶解する有機溶媒は、本発明に係る重合体微粒子を溶解させないものから選択される。少なくとも本発明に係る重合体微粒子を膨潤させる程度のものが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、2-メチル-2-ブロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等のアルコール類、更にアセトニトリル、1,4-ジオキサン等が挙げられる。好ましくはアルコール類が選択され、更に好ましくは2-ブロパノールが挙げられる。

【0059】これら本発明の有機溶媒の添加量は、用いる溶媒、所望の粒径、そしてアルカリ濃度、重合体微粒子のイオン解離性基を有する単量体単位の有無、更に解離度により適宜選択される。一般的には、重合体微粒子分散液に対し5~300容量%で添加される。

【0060】〔製造方法〕以下に、本発明の製造工程について数例を示す。

#### 【0061】製造法〔1〕

①重合体微粒子分散液を攪拌しつつ、アルカリ又はアルカリ水溶液を添加する。

【0062】②上記アルカリ/重合体微粒子混合液に対し、水に無限溶解する有機溶媒を添加する。

【0063】③必要に応じて上記有機溶媒を含むアルカリ/重合体微粒子混合液を水中に投入する。

【0064】④上記混合液を重合体微粒子のTgの-5°Cから+50°Cの温度範囲で加熱し、重合体微粒子を加熱融着させ、非球状粒子を得る。

#### 【0065】製造法〔2〕

①重合体微粒子分散液を攪拌しつつ、水に無限溶解する有機溶媒を添加する。

【0066】②上記重合体微粒子水・有機溶媒混液分散液に対し、アルカリ又はアルカリ水溶液を添加混合する。

【0067】③必要に応じて上記有機溶媒を含むアルカリ/重合体微粒子混合液を水中に投入する。

【0068】④上記混合液を重合体微粒子のTgの-5°Cから+50°Cの温度範囲で加熱し、重合体微粒子を加熱融着させ、非球状粒子を得る。

#### 【0069】製造法〔3〕

①重合体微粒子分散液を攪拌しつつ、アルカリ水溶液を添加する。

【0070】②更に、上記アルカリ/重合体微粒子混合液に対し水に対し無限溶解する有機溶媒を添加する。

【0071】③必要に応じて上記有機溶媒を含むアルカリ/重合体微粒子混合液を水中に投入する。

【0072】④上記混合液を重合体微粒子のTgの-5°Cから+50°Cの温度範囲で加熱し、重合体微粒子を加熱融着させ、非球状粒子を得る。

#### 【0073】製造法〔4〕

①重合体微粒子分散液を攪拌しつつ、水に対して無限溶解する有機溶媒を添加する。

【0074】②更に上記重合体微粒子水/有機溶媒混合液に対し、アルカリ又はアルカリ水溶液を添加する。

【0075】③必要に応じて上記有機溶媒を含むアルカリ/重合体微粒子混合液を水中に添加する。

【0076】④上記混合液を重合体微粒子のTgの-5°Cから+50°Cの温度範囲で加熱し、重合体微粒子を加熱融着させ、非球状粒子を得る。

#### 【0077】製造法〔5〕

①アルカリ水溶液及び水に対して無限溶解する有機溶媒の混合液を重合体微粒子分散液に添加するか、又は逆の操作を攪拌下に行う。

【0078】②上記混合液を重合体微粒子のTgの-5°Cから+50°Cの温度範囲で加熱し、重合体微粒子を加熱融着させ、非球状粒子を得る。

【0079】以上の操作は全て攪拌操作の下に行われる。幾つかの変法はこの範疇に入る。

【0080】この際、加熱温度及び加熱時間を適宜選択することで形状を制御できる。

【0081】例えば、加熱温度が一定の場合、加熱時間が長くなるにつれて形状は真球状に近づく。又、加熱温度を高くすると、真球状になる速度が早くなる。

【0082】形状を表す指標としては幾つかの係数が提案されている。例えば、非球形化度として下記に示される値がある。

【0083】非球形化度 = (非球状粒子のBET比表面積) / (非球状粒子の平均粒径から真球とし計算した時の表面積)

本発明の非球形粒子は、上記非球形化度が1.1以上である。特に、非球形化度が1.1~5.0、好ましくは1.2~3.5が好ましい。

【0084】〔電子写真用トナー〕本発明の非球状粒子は、その平均粒径は体積平均粒径で3~25μmが好ましい。特に、本発明の非球形粒子は、小粒径になつても粒度分布に変化が無く、小さいままであり、分級操作等

の後処理がなくとも収率高く得ることができる為、小粒径トナーとして用いるのに好ましい。特に、体積平均粒径4~8 μm程度が好ましく用いられる。本発明の非球形粒子は着色剤である顔料及び/又は染料を含有している。更に、帯電量を制御する為の帯電制御剤及び定着性改良剤を含有することが可能である。但し、帯電制御剤及び定着改良剤は必須では無い。例えば、本発明の非球形粒子は、イオン解離性基を有する単量体単位を含むことが出来る。このイオン解離性基を含む重合体単位の解離度を増加させることにより、非球形粒子の帯電量を増加させることが可能である。更に、イオン解離性基を含む重合体単位の含有量を変化させれば、帯電量を変えることが可能である。

【0085】これら非球形粒子は単独でもトナーとして用いられるが、流動化剤としてシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム及びこれらの疏水化処理物等を併用できる。流動化剤はトナー100重量部に対し0.01~20重量部添加されることが好ましく、0.1~10重量部添加されることが更に好ましい。更に滑剤としてステアリン酸のカドミウム、バリウム、ニッケル、コバルト、ストロンチウム、銅、マグネシウム、カルシウム塩等、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、コバルト、銅、鉛、マグネシウム塩、パルミチン酸の亜鉛、コバルト、銅、マグネシウム、ケイ素、カルシウム塩、リノール酸の亜鉛、コバルト、カルシウム塩、リシノール酸の亜

鉛、カドミウム塩、カプリル酸の鉛塩、カプロン酸の鉛塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。これらは必要に応じて添加される。

#### 【0086】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

#### 【0087】実施例1

【着色剤複合重合体微粒子の合成】イオン交換水50mlにドデシル硫酸ナトリウム0.57gを溶解した水溶液に、カーボンブラック（リーガル330R、キャット社製）2.67gを加え、分散を行った。分散液中のカーボンブラックの平均粒径は0.09 μmであった。

【0088】この分散液とスチレン24.53g、n-ブチルアクリレート4.6g、メタクリル酸1.53gを500mlの冷却管、温度計、攪拌装置、窒素導入管を付けた4頭フラスコに入れ、脱気済みイオン交換水50mlに過硫酸カリウム1.125gを溶解した重合開始剤水溶液を添加し、7時間重合を行った後、内温を室温まで下げ、No.3ガラスフィルターで汎過を行った。

【0089】上記反応に於いて、顔料を変えて同様に重合を行った。得られた重合体微粒子分散液中の重合体微粒子の結果を、下記の表1に示す。

#### 【0090】

#### 【表1】

	モノマー組成	顔料	重合体粒子微粒子の特性		
			平均粒径	MW	標準偏差
P-1	St/BA/MAA=80/15/5	CB (8wt%)	0.17 μm	7.5×10 <sup>4</sup>	3.04
P-2	St/BA/MAA=82/15/3	CB (8wt%)	0.16 μm	7.2×10 <sup>4</sup>	3.08
P-3	St/BA/MAA=80/15/5	PB-15:3 (8wt%)	0.20 μm	8.1×10 <sup>4</sup>	3.18
P-4	St/BA/MAA=80/15/5	PR-122 (8wt%)	0.22 μm	6.9×10 <sup>4</sup>	3.26
P-5	St/BA/MAA=80/15/5	PY-17 (8wt%)	0.28 μm	7.7×10 <sup>4</sup>	3.44

【0091】表中St:スチレン、BA:n-ブチルアクリレート、MAA:メタクリル酸、CB:カーボンブラック、PB-15:3:C.I. ピグメントブルー15:3、PR-122:C.I. ピグメントレッド-122、PY-17:C.I. ピグメントイエロー-17  
〔非球形粒子の合成1〕重合体微粒子P-1を用い、水酸化ナトリウム水溶液による臨界凝聚濃度を測定したところ、0.21mol/lであった。重合体微粒子分散液100mlを攪拌装置、冷却管、温度計付き4頭フラスコに入れ、室温下で250rpmで攪拌しつつ、5N-水酸化ナトリウム水溶液を15, 20, 25, 30,

35, 40mlと変化させ添加した後、iso-ブロバノール50mlを添加し、更に水250mlを添加した。更に、内温85°Cまで昇温し、このまま6時間加熱操作した。

【0092】加熱を終了した分散液を、粒径測定装置SALD-1100（島津製作所製）で体積基準平均粒径( $d_{50}$ )、標準偏差( $\sigma_{50}$ )、粒度分布( $CV = \sigma_{50}/d_{50}$ )を測定したので、その結果を表2に示す。

#### 【0093】

#### 【表2】

	5NNaOH水溶液添加量 (ml)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	CV	非球形化度
PR-1	15	2.94	1.18	0.40	1.25
PR-2	20	4.36	1.83	0.42	1.23
PR-3	25	5.43	2.17	0.40	1.27
PR-4	30	6.61	2.71	0.41	1.21
PR-5	35	8.16	3.51	0.43	1.24
PR-6	40	11.24	4.38	0.39	1.26

【0094】表2に示したように、アルカリの添加量を変化したこと、平均粒径の制御が可能だけでなく、その粒度分布が狭い単分散非球形粒子を容易に合成できる。

【0095】〔非球形粒子の合成2〕重合体微粒子分散液P-2~5を用い、水酸化ナトリウムによる臨界凝集濃度を測定したところ、P-2は0.19mol/l、P-3~5は0.25mol/lであった。重合体微粒子分散液100mlを攪拌装置、冷却管、温度計付き4頭フラスコに入れ、室温下で250rpmで攪拌しつつ、5N-水酸化ナトリウム水溶液30mlを添加した後、isopropanol 50mlを添加し、更に水250mlを添加した。更に、内温85℃まで昇温し、このまま6時間加熱操作した。

【0096】加熱を終了した分散液を、粒径測定装置SALD-1100(島津製作所製)で体積基準平均粒径( $d_{50}$ )、標準偏差( $\sigma_{50}$ )、粒度分布( $CV = \sigma_{50}/d_{50}$ )、及び非球形化度を測定し、その結果を表3に示す。

#### 【0097】

【表3】

	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	CV	非球形化度
PR-7	7.25	3.12	0.43	1.22
PR-8	6.38	2.93	0.46	1.64
PR-9	6.55	2.76	0.42	1.53
PR-10	6.84	3.08	0.45	1.82

【0098】表3に示すように、顔料を変更しても重合体微粒子分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリを添加することで、平均粒径の制御が可能だけでなく、その粒度分布が狭く、非球形化度も制御可能であることが判る。

【0099】〔比較非球形粒子の合成〕重合体微粒子分散液P-1~5を用い、これに1N-水酸化ナトリウム水溶液を加え、電導度測定装置で重合体微粒子中のMAAを一定量のナトリウム塩になるように調整した。この時の解離度を75%にした。この時の臨界凝集濃度を塩化カリウムを用いて測定したところ、P-1は0.08mol/l、P-2は0.07mol/l、P-3~5は0.11mol/lであった。この状態の重合体微粒子分散液100mlを攪拌装置、冷却管、温度計付き4頭フラスコに入れ、室温下で250rpmで攪拌しつつ、塩化カリウム6.95gを水50mlに溶解した塩水溶液を添加した後、isopropanol 50mlを添加し、更に水250mlを添加した。更に、内温85℃まで昇温し、このまま6時間加熱操作し比較粒子1~5を作製した。

【0100】加熱を終了した分散液を、粒径測定装置SALD-1100(島津製作所製)で体積基準平均粒径( $d_{50}$ )、標準偏差( $\sigma_{50}$ )、粒度分布( $CV = \sigma_{50}/d_{50}$ )及び非球形化度を測定した。その結果を表4に示す。

#### 【0101】

【表4】

	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	CV	非球形化度
比較粒子-1	6.23	2.62	0.42	1.31
比較粒子-2	7.64	3.97	0.52	1.33
比較粒子-3	5.89	2.59	0.44	1.78
比較粒子-4	5.66	2.60	0.46	1.72
比較粒子-5	5.93	2.85	0.48	1.89

#### 【0102】実施例2

本発明の非球形粒子PR-4、PR-7~10及び比較

粒子1~5を用い、これら100重量部に対して疎水性シリカ2重量部、酸化チタン1重量部を添加混合し、こ

の外添処理トナー5重量部とメタクリル酸メチル/ステレン共重合体(MAA/St=7/3重量比)で表面被覆したフェライト粒子(キャリア、平均粒径60μm)95重量部を混合し、本発明の現像剤1~5及び比較現像剤1~5とした。この現像剤の常温常温(20°C 50%RH)高温高湿(30°C 85%RH)環境下での帶電量を測定した。その結果を表5に示す。

【0103】

【表5】

サンプル	帶電量(μC/g)	
	20°C/50%RH	30°C/85%RH
現像剤-1	-18.4	-18.1
現像剤-2	-12.6	-12.3
現像剤-3	-19.7	-19.1
現像剤-4	-18.8	-18.5
現像剤-5	-17.7	-17.3
比較現像剤-1	-28.2	-28.0
比較現像剤-2	-22.1	-21.9
比較現像剤-3	-30.2	-29.7
比較現像剤-4	-31.4	-31.2
比較現像剤-5	-29.6	-29.5

フロントページの続き

(72)発明者 菊地 智江

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 神山 幹夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【0104】表5に示すように、重合体微粒子分散液の臨界凝集濃度以上のアルカリ及び水に無限溶解する有機溶媒で処理することにより、帶電量の低下及び低い帶電量での制御性が向上したことが判る。

【0105】

【発明の効果】本発明により、粒径が充分制御され、粒度分布が狭い低い帶電性を示す非球形粒子を提供することが出来る。